

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/66

H01M 4/02 H01M 4/04

H01M 4/38 H01M 4/48

H01M 4/58 H01M 10/40

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00814645.4

[43] 公开日 2002 年 11 月 27 日

[11] 公开号 CN 1382310A

[22] 申请日 2000.10.20 [21] 申请号 00814645.4

[30] 优先权

[32]1999.10.22 [33]JP [31]301646/99

[32]1999.12.16 [33]JP [31]357808/99

[32]1999.12.22 [33]JP [31]365306/99

[32]1999.12.28 [33]JP [31]374512/99

[32]2000.2.17 [33]JP [31]39454/00

[32]2000.2.24 [33]JP [31]47675/00

[32]2000.3.29 [33]JP [31]90583/00

[32]2000.7.7 [33]JP [31]207274/00

[86] 国际申请 PCT/JP00/07294 2000.10.20

[87] 国际公布 WO01/31722 日 2001.5.3

[85] 进入国家阶段日期 2002.4.22

[71] 申请人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 池田博昭 藤本正久 藤谷伸

岛正树 八木弘雅 樽井久树

黑河宏史 浅冈贤司 松田茂树

堂本洋一 大下龙司 加藤善雄

中岛宏

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

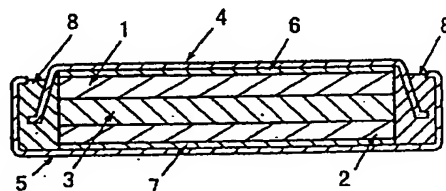
代理人 李家麟

权利要求书 4 页 说明书 33 页 附图 28 页

[54] 发明名称 锂电池和可再充电锂电池中用的电极

[57] 摘要

一种用于锂电池的电极,具有吸收/放出锂的活性材料薄膜,诸如在集电器上提供的微晶硅薄膜或无定形硅薄膜,其特征在于,集电器的表面粗糙度 R_a 是 $0.01\mu\text{m}$ 或更大。



ISSN 1008-4274

1. 一种用于锂电池的电极，具有由能存储和释放锂的活性材料构成并且在集电器上提供的薄膜；

所述电极的特征在于，所述集电器具有 $0.01\ \mu\text{m}$ 或更大的表面粗糙度 R_a 。

2. 如权利要求 1 所述的用于锂电池的电极，其特征在于，所述集电器具有在 $0.01-1\ \mu\text{m}$ 范围中的表面粗糙度 R_a 。

3. 如权利要求 1 所述的用于锂电池的电极，其特征在于，所述集电器具有 $0.01\ \mu\text{m}$ 或更大的表面粗糙度 R_a 。

4. 如权利要求 1 所述的用于锂电池的电极，其特征在于，所述集电器具有在 $0.01-1\ \mu\text{m}$ 范围中的表面粗糙度 R_a 。

5. 如权利要求 1-4 中任何一项所述的用于锂电池的电极，其特征在于，所述薄膜包括从周期表的 IIB、IIIB、IVB 和 VB 族的元素中，以及从周期表的周期 4、周期 5 和周期 6 的过渡金属元素的氧化物和硫化物中，选择的至少一种材料，所述材料可以与锂产生化合物或固溶体。

6. 如权利要求 5 所述的用于锂电池的电极，其特征在于，所述元素是从碳、硅、锗、锡、铅、铝、镉、锌、镉、铋和汞中选择的至少一种元素。

7. 如权利要求 5 所述的用于锂电池的电极，其特征在于，所述元素是硅或锗。

8. 如权利要求 1-7 中任何一项所述的用于锂电池的电极，其特征在于，所述薄膜是非结晶薄膜。

9. 如权利要求 1-7 中任何一项所述的用于锂电池的电极，其特征在于，所述薄膜是无定形薄膜。

10. 如权利要求 1-4 中任何一项所述的用于锂电池的电极，其特征在于，所述薄膜是微晶或无定形硅薄膜。

11. 如权利要求 1-4 中任何一项所述的用于锂电池的电极，其特征在于，所述薄膜是微晶或无定形锗薄膜。

12. 如权利要求 1-4 中任何一项所述的用于可再充电电池的电极，其特征在于，所述薄膜是硅锗混合薄膜。

13. 如权利要求 12 所述的用于可再充电电池的电极，其特征在于，所述硅锗混合薄膜是微晶或无定形硅锗混合薄膜。

00814645.4

14. 一种用于锂电池的电极, 包含能存储和释放锂的活性材料, 其特征在于, 使用在集电器上提供的非结晶或微晶硅薄膜作为活性材料, 并且所述集电器具有在 $0.01-1\ \mu\text{m}$ 的范围中的表面粗糙度 R_a 。

15. 如权利要求 1-14 中任何一项所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 集电器的表面粗糙度 R_a 满足关系式 $R_a \leq t$, 其中, t 是活性材料薄膜的厚度。

16. 如权利要求 1-15 中任何一项所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 集电器的表面粗糙度 R_a 和分布的局部峰的平均间隔 S 满足关系式 $100R_a \geq S$ 。

17. 如权利要求 1-16 中任何一项所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 所述集电器包括从铜、镍、不锈钢、钼、钨和钽中选择的至少一种材料。

18. 如权利要求 1-16 中任何一项所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 所述集电器包括铜箔。

19. 如权利要求 18 所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 所述铜箔是电解铜箔。

20. 如权利要求 1-19 中任何一项所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 所述集电器包括表面粗糙的金属箔。

21. 如权利要求 20 所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 所述集电器包括金属箔, 所述金属箔具有通过电解铜沉积在其上而弄粗糙的表面。

22. 如权利要求 20 所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 所述集电器包括金属箔, 所述金属箔具有通过喷涂或蒸气蒸发铜在其上而弄粗糙的表面。

23. 如权利要求 1-2 中任何一项所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 使所述集电器的成份扩散到所述薄膜中。

24. 如权利要求 23 所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 薄膜中所述集电器成份的浓度在集电器附近较高, 在接近薄膜表面位置较低。

25. 如权利要求 23 或 24 所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 在所述薄膜中, 扩散的集电器成份与薄膜的成份形成固溶体。

26. 如权利要求 1-25 中任何一项所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 以在薄膜的厚度方向延伸的方式通过在薄膜上形成的间隙把薄膜分割成柱, 并且所述柱状部分的底部紧密地粘合到集电器。

27. 如权利要求 26 所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 把所述薄膜的厚度部分的至少一半分割成柱。

28. 如权利要求 26 或 27 所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 所述薄

膜的膨胀和收缩的结果形成所述间隙。

29. 如权利要求 26-28 中任何一项所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 在把所述电极安装到电池中之后通过充电-放电反应而形成所述间隙。

30. 如权利要求 26-28 中任何一项所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 在把所述电极安装到电池中之前通过充电-放电反应而形成所述间隙。

31. 如权利要求 26-30 中任何一项所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 在所述薄膜的表面上具有凹凸不平, 而且以在薄膜的厚度方向从薄膜表面上的凹凸不平的凹陷处向集电器延伸而形成所述间隙。

32. 如权利要求 31 所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 形成在薄膜表面上的所述凹凸不平使它的形状与在集电器表面上的凹凸不平的形状一致。

33. 如权利要求 32 所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 在集电器表面上的凹凸不平的凸出部分具有基本上锥形的形状。

34. 如权利要求 26-33 中任何一项所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 所述柱状部分具有圆顶。

35. 如权利要求 26-34 中任何一项所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 在所述薄膜上形成所述间隙之前, 所述薄膜具有在平面方向上相互连接如网并在厚度方向上向集电器延伸的低密度区域, 其后再在薄膜上形成间隙, 以沿所述低密度区域在它的厚度方向上延伸。

36. 如权利要求 1-35 中任何一项所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 所述薄膜是通过 CVD、喷涂、蒸气蒸发、溅射和电镀处理形成的薄膜。

37. 如权利要求 1-36 中任何一项所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 所述薄膜是一种由活性材料构成的薄膜, 所述活性材料通过形成具有锂的混合物而存储锂。

38. 如权利要求 1-37 中任何一项所述的用于锂电池的电极, 其特征在于, 预先把锂存储或结合在薄膜中。

39. 一种包括负电极、正电极以及电解质的锂电池, 其特征在于, 所述负电极包括权利要求 1-38 中任何一项所述的电极。

40. 一种包括负电极、正电极以及无水电解质的可再充电锂电池, 其特征在于, 所述负电极包括权利要求 1-38 中任何一项所述的电极。

41. 如权利要求 40 所述的可再充电锂电池, 其特征在于, 所述正电极包括能够存储和释放锂的作为活性材料的氧化物。

42. 如权利要求 40 所述的可再充电锂电极，其特征在于，所述正电极包括作为活性材料的包含锂的氧化物。

锂电池和可再充电锂电池中用的电极

技术领域

本发明涉及在锂电池中使用的一种新颖的电极、利用该电极的锂电池以及可再充电锂电池。

背景技术

近来，加强研究和发展可再充电锂电池的电池性能，诸如，充电一放电电压、循环寿命特性或蓄电特性，大多与所使用的电极有关。这已经导致试图通过改进电极活性材料来得到较佳电池性能。

使用金属锂作为负活性材料虽然可能构成具有每单位重量和容积的高能量密度的电池，但是存在一个问题，即，在充电时沉积的锂会生成枝状晶体，它可能导致内部短路。

报导一些可再充电锂电池（Solid State Ionics, 113-115, p57 (1998)），该电池使用铝、硅锡等构成的电极，在充电时，与锂通过电化学混合。尤其，硅电极提供特别高的理论容量，有希望作为高容量负电极。为了这个原因，推荐使用硅作为负电极的各种可再充电锂电池（日本专利公开：平 10-255768号）。然而，这种混合物负电极由于作为电极活性材料的混合物本身在充电和放电时变成粉末而降低了电流收集能力，不能提供足够的循环特性。

本发明的揭示

本发明的目的是提供一种新颖的电极，当把它作为可再充电锂电池的电极使用时，它可以提供高的充电一放电容量的以及优良的充电一放电循环特性；还提供使用新颖电极的锂电池和可再充电锂电池。

本发明是在锂电池中使用的一种电极，它具有由能够存储和释放锂的活性材料构成并在集电器上提供的薄膜。其特征在于，集电器具有 $0.01 \mu\text{m}$ 或更大的表面粗糙度 R_a 。

根据本发明，在具有 $0.01 \mu\text{m}$ 或更大的表面粗糙度 R_a 的集电器上形成的活性材料薄膜在薄膜和集电器之间的界面增加接触面积，因此改进了它们

之间的粘合。这样，防止薄膜从集电器脱落，结果获得优良的充电—放电循环特性。

在本发明中，集电器的表面粗糙度 R_a 在 $0.01-1\ \mu\text{m}$ 的范围内较佳，最好是在 $0.05-0.5\ \mu\text{m}$ 的范围内。最好，集电器的表面粗糙度 R_a 大致与将在下面描述的电解铜箔的表面粗糙度 R_a 可比拟。相应地，集电器的表面粗糙度 R_a 是 $0.1\ \mu\text{m}$ 或较佳，更好的是在 $0.1-1\ \mu\text{m}$ 的范围内。例如，在日本工业标准（JIS B 0601—1994）中规定的表面粗糙度 R_a 例如可以通过表面粗糙度计测量。

下面将描述，在具有凹凸不平的集电器上形成的薄膜导致在薄膜的表面上提供相应的凹凸不平。相应地，可以使活性薄膜表面上的凹凸不平的幅度随所使用的集电器的表面粗糙度 R_a 而变化。下面将描述，在以薄膜的厚度方向上延伸的方式在薄膜上形成间隙而把薄膜分割成柱的情况下，可以形成以从薄膜表面上的凹凸不平的凹陷处开始的这种间隙。因此通过调节在薄膜表面上的凹凸不平的幅度可以控制薄膜的柱状部分的大小、形状等。

在本发明中，最好集电器的表面粗糙度 R_a 满足关系式 $R_a \leq t$ ，其中， t 是活性材料薄膜的厚度。还最好，集电器的表面粗糙度 R_a 和分布的局部峰的平均间隔 S 满足关系式 $100R_a \geq S$ 。例如，在日本工业标准（JIS B 0601—1994）中规定的分布的局部峰的平均间隔 S 可以通过表面粗糙度计测量。合适地调整分布的局部峰的平均间隔 S 可以控制薄膜的柱状部分的平面区域的大小等，类似于上述表面粗糙度 R_a 的情况。

例如，在集电器表面上的凸出部分的形状不作出特别规定，但是最好是锥形的。

在本发明中，最好把集电器成份扩散到薄膜中。集电器成份在薄膜中的扩散改进了薄膜和集电器之间的粘合性，以致以更有效的方式防止薄膜从集电器脱落。相应地，导致更优良的充电—放电循环特性。

在薄膜由能够与锂形成混合物的活性材料构成，而集电器由不能够与锂形成混合物的材料构成的情况下，在存储和释放锂期间，集电器成份的扩散使集电器附近的薄膜部分的膨胀和收缩减小。相应地，可以使薄膜保持与集电器的较佳粘合。

最好，薄膜中的集电器成份的浓度在集电器附近较高，而在接近薄膜表面位置处较低。由于存在这种浓度梯度，薄膜在集电器附近经受较小的膨胀

和收缩，以致可以使薄膜保持与集电器的粘合，并允许薄膜表面附近包含较大的活性材料，以致可以保持高的充电—放电容量。

最好，当扩散到薄膜中时，集电器成份与薄膜的成份形成固溶体来代替金属间化合物。这里所使用的金属间化合物是指一种化合物，它具有通过按特定比例的金属混合物形成的特定的结晶结构。代替金属间化合物的薄膜成份和集电器成份的固溶体的形成改进了薄膜和集电器之间的粘合性，其结果是获得增加的充电—放电容量。

在本发明中，不特别规定集电器成份扩散到薄膜区域中的厚度，但是最好可以是 $1\ \mu\text{m}$ 或更大。

不特别指定在本发明中使用的集电器的类型，只要它保证较好地粘合到涂覆薄膜。尤其，例如，集电器可以包括从铜、镍、不锈钢、钼、钨和钽中选择的至少一种。

集电器最好是薄的，因此最好是金属箔的形式。最好集电器包括不能够与锂形成混合物的材料，尤其，最好是铜。集电器最好是铜箔形式的，最好所述铜箔的表面是粗糙的。这种铜箔的典型例子是电解铜箔。例如，从包括铜离子的电解得到电解铜箔：把金属鼓浸在电解溶剂中并转动。引入电流，导致铜沉积在鼓的表面上。然后，从鼓取下沉积的铜而得到电解铜箔。可以在电解铜箔的一面或两面把它的表面弄成粗糙，或经受其它的表面处理。

可以使用成卷的铜箔作为集电器，所述铜箔通过电解过程在其表面上沉积铜而把其表面弄粗糙。

还有，在集电器和活性材料薄膜之间可以提供隔层。在这种情况下，隔层最好包括容易扩散到薄膜中的一种成份，例如，铜层。可以把这种铜层叠加在表面粗糙的镍箔（例如，电解镍箔）上，以提供集电器。另一方面，通过电解过程可以把铜沉积在镍箔上，在该过程期间把镍箔的表面弄粗糙。

在本发明中的薄膜可以由一种材料构成，例如，所述材料能够与锂产生化合物或固溶体。例如，这种材料可以是来自周期表的 IIB、IIIB、IVB 和 VB 族的元素中，以及周期表的周期 4、周期 5 和周期 6 的过渡金属元素的氧化物和硫化物中，选择的至少一种元素。

在本发明中，例如，来自周期表 IIB、IIIB、IVB 和 VB 族的能够与锂产生化合物或固溶体的元素的例子包括碳、铝、硅、磷、锌、镓、锗、砷、镉、铟、锡、锑、汞、铊、铅和铋。来自周期表的周期 4、周期 5 和周期 6 的过渡

金属元素的特别例子包括钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钇、锆、铌、钼、镉、钽、铯、钡、银、镉、镧系元素、铪、铊、钨、铼、锇、铱、铂、金和汞。

上面列出的元素中较佳的是从碳、硅、锗、锡、铅、铝、铟、铊、铋、铊和汞中选择的至少一个。硅和/或锗是更佳的。

一般，通过硅的结晶性把硅粗略地分类成无定形 (amorphous) 硅、微晶硅、多晶硅和单晶硅。这里所使用的术语“非晶硅”的意思是包括无定形硅和微晶硅，而排除多晶硅和单晶硅。当 Raman 光谱测定法检测到确定结晶区域的特征的约 520 cm^{-1} 处基本上没有峰时，把硅识别为无定形硅，当 Raman 光谱测定法检测到相应于结晶区域的约 520 cm^{-1} 处以及表示无定形区域的约 480 cm^{-1} 处基本上存在峰时，把硅识别为微晶硅。因此，微晶硅基本上包括结晶区域和无定形区域。当 Raman 光谱测定法检测到相应于无定形区域的约 480 cm^{-1} 处基本上没有峰时，把硅识别为单晶硅或多晶硅。

在本发明中，对于活性材料薄膜最好使用微晶或无定形形式的硅薄膜。

除了上述硅薄膜之外，还可以使用锗薄膜或硅-锗混合薄膜作为本发明中的较佳薄膜。最好使用无定形或微晶形式的锗薄膜。最好使用微晶或无定形形式的硅-锗混合薄膜。可以按照施加到硅薄膜的上述过程来确定锗和硅-锗混合薄膜的微晶或无定形特性。硅和锗的使用提供优良的结果，这里下面将通过对例子的描述而明了。由于可以使硅和锗按任意的比例相互混合而产生固溶体，可以期望硅-锗混合物具有相似的结果。

在本发明中，最好通过以薄膜的厚度方向上延伸的方式而形成在薄膜上的间隙把薄膜分割成柱，并且柱状部分的底部粘合到集电器上。还最好，在本发明中，最好通过这种间隙把占据薄膜厚度的至少一半的薄膜厚度部分分割成柱。

最好，例如，通过充电-放电反应引起的薄膜的膨胀和收缩而形成间隙。相应地，可以在把电极安装到电池中之后或之前通过充电-放电反应而形成间隙。示出在经受充电-放电过程之前在薄膜中形成这种间隙的一种方法，在把电极的薄膜安装到电池中之前，允许它存储锂，然后释放锂或诸如此类，以致使薄膜的体积膨胀，然后收缩，从而形成间隙。在使用无锂活性材料作为正电极时，可以用存储在薄膜中的锂进行安装。还有，可以使用通过光刻法形成图案的保护膜以平板印刷方式来完成由间隙把薄膜分割成柱。

在薄膜表面上具有凹凸不平的情况下，可以在薄膜上形成从薄膜表面上的凹凸不平的凹陷处到集电器的、在薄膜的厚度方向上延伸的上述间隙。薄膜表面上的凹凸不平的形状可以与集电器表面上的凹凸不平的形状一致。即，在具有这种凹凸不平的集电器表面上沉积薄膜导致在薄膜表面上形成相应的凹凸不平。

薄膜的柱状部分可以具有各种顶部形状，但是最好具有圆顶形状。

可以预先在薄膜中以沿低密度区域在薄膜的厚度方向延伸的方式形成间隙。例如，这些低密度区域在平面方向上相互连接如网，并在向着集电器的厚度方向上延伸。

在本发明中，可以通过各种方法在集电器上形成活性材料薄膜，例如，所述各种方法包括 CVD、喷涂、蒸气蒸发、溅射和电镀处理。在这些薄膜形成方法中特别推荐的是 CVD、喷涂和蒸气蒸发处理。

在本发明中，可以用杂质掺入活性材料薄膜。这种杂质的例子包括周期表的 IIIIB、IVB 和 VB 族的元素，诸如磷、铝、砷、锑、硼、镓、铟、氧和氮。

还有，在本发明中，可以用一系列重叠层来构成活性材料薄膜。根据组成、结晶性、杂质浓度等，这些层可以彼此不同。这些层可以提供在厚度方向分层的薄膜结构。例如，如果正确地安排，则这些层可以提供一种薄膜结构，其中，在它的厚度方向上，组成、结晶性、杂质浓度等是改变的。

最好，在本发明中的活性材料薄膜通过用锂形成混合物来存储锂。

在本发明中，可以预先在活性薄膜中结合锂。在形成薄膜期间可以添加锂。即，可以通过形成含锂薄膜而引入锂。另一方面，可以在形成薄膜之后添加或存储锂。一种方法是应用电化学机理，从而在薄膜中添加或存储锂。

在本发明中，没有特别规定活性材料薄膜的厚度，但是可以是 20 μm 或以下。为了得到高充电—放电容量的目的，厚度最好保持在 1 μm 或以上。

在本发明中，可以在集电器和薄膜之间提供隔层以改进它们之间的粘合性，如上所述。最好，这种隔层可以包括能够与集电器材料和活性材料形成混合物的一种材料。

本发明的锂电池的特征是包括由上述本发明电极构成的负电极、正电极以及电解质。

这里使用的术语“锂电池”包括锂原电池和锂蓄电池。相应地，本发明的电极可应用于锂原电池以及锂蓄电池。

本发明的可再充电锂电池（锂蓄电池）的特征是包括由上述本发明电极构成的负电极、正电极以及不含水的电解质。

不特别限定在本发明的可再充电电池中使用的电解溶剂的类型，但是可以通过混合溶剂来示例，所述混合溶剂包括诸如碳化乙烯、碳化丙烯或碳化丁烯之类的环状碳化物，还包括诸如碳化乙烷、碳化丁酮、或碳化乙醚之类的链状碳化物。还可以应用的是上列环状碳化物和乙醚溶剂的混合溶剂，所述乙醚溶剂诸如 1, 2-二甲氧基乙烷或 1, 2-二乙氧基乙烷或诸如 γ -丁内酯、环丁砜或醋酸甲酯之类的链状酯。示例电解溶质有 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 以及它们的混合物。其它可应用的电解质包括凝胶的聚合物电解质，例如，把电解溶剂注入诸如聚乙烯氧化物、聚丙烯腈或聚乙二烯氟化物以及诸如 LiI 和 Li_3N 之类的无机固体电解质之类的聚合物电解质而构成。可以使用本发明的可再充电锂电池的电解质而无限制，只要在充电、放电和电池的蓄电期间的电压处，锂化合物（作为给予离子导电性的电解质的溶质），以及电解质的溶剂（溶解和保留锂化合物）保持不分解。

用于本发明的正活性材料的例子包括：包含锂的过渡金属氧化物，诸如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 以及 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ；诸如 MnO_2 之类的无锂金属氧化物等。如果其它物质能够用电化学方法加入或释放锂，则还可以使用其它物质而无限制。

可以相信本发明的电极还对于无水电解质电池和无水电解质可再充电电池有用，这些电池包含能够存储和释放碱金属而不是锂的电极活性材料，诸如钠和钾，以及诸如锰和钙之类的碱土金属。

附图简述

图 1 是在根据本发明的例子中制造的可再充电锂电池的示意截面图；

图 2 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 2,000X 的放大倍数），示出根据本发明的一个实施例的电极，所述电极处于充电和放电之前的状态；

图 3 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 5,000X 的放大倍数），示出根据本发明的一个实施例的电极，所述电极处于充电和放电之前的状态；

图 4 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 500X 的放大倍数），示

出根据本发明的一个实施例的电极，所述电极处于充电和放电之后的状态；

图 5 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 2,500X 的放大倍数），示出根据本发明的一个实施例的电极，所述电极处于充电和放电之后的状态；

图 6 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 1,000X 的放大倍数），示出当从上面观察时根据本发明的一个实施例的电极的硅薄膜；

图 7 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 5,000X 的放大倍数），示出当从上面观察时根据本发明的一个实施例的电极的硅薄膜；

图 8 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 2,000X 的放大倍数），示出当从一个小角度观察时根据本发明的一个实施例的电极的硅薄膜；

图 9 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 5,000X 的放大倍数），示出当从一个小角度观察时根据本发明的一个实施例的电极的硅薄膜；

图 10 是示意截面图，示出在通过间隙分割成柱的过程中的硅薄膜；

图 11 是使用透射式电子显微镜得到的显微照相（以 12,500X 的放大倍数），示出根据本发明的电极 a3 的硅薄膜的截面；

图 12 是使用透射式电子显微镜得到的显微照相（以 25,000X 的放大倍数），示出根据本发明的电极 a6 的硅薄膜的截面；

图 13 是图 11 的显微照相的图解表示；

图 14 是图 12 的显微照相的图解表示；

图 15 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 1,000X 的放大倍数），示出当从上面观察时根据本发明的电极 a3 的硅薄膜表面；

图 16 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 1,000X 的放大倍数），示出当从上面观察时根据本发明的电极 a6 的硅薄膜表面；

图 17 是图形表示，示出根据本发明的电极 a6 的硅薄膜中的成份元素沿薄膜深度的浓度分布；

图 18 是示出一种设备的结构的示意图，当在本发明的例子中使用真空蒸气蒸发技术形成薄膜时，使用所述设备；

图 19 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 2,000X 的放大倍数），示出根据本发明的电极 a7，所述电极处于充电和放电之前的状态；

图 20 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 10,000X 的放大倍数），示出根据本发明的电极 a7，所述电极处于充电和放电之前的状态；

图 21 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 2,000X 的放大倍数），

示出根据本发明的电极 a8，所述电极处于充电和放电之前的状态；

图 22 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 10,000X 的放大倍数），示出根据本发明的电极 a8，所述电极处于充电和放电之前的状态；

图 23 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 500X 的放大倍数），示出根据本发明的电极 a7，所述电极处于充电和放电之后的状态；

图 24 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 2,500X 的放大倍数），示出根据本发明的电极 a7，所述电极处于充电和放电之后的状态；

图 25 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 500X 的放大倍数），示出根据本发明的电极 a8，所述电极处于充电和放电之后的状态；

图 26 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 2,500X 的放大倍数），示出根据本发明的电极 a8，所述电极处于充电和放电之后的状态；

图 27 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 1,000X 的放大倍数），示出当从上面观察时根据本发明的电极 a7 的锆薄膜，所述电极 a7 的锆薄膜处于充电和放电之后的状态；

图 28 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 5,000X 的放大倍数），示出当从上面观察时根据本发明的电极 a7 的锆薄膜，所述电极 a7 的锆薄膜处于充电和放电之后的状态；

图 29 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 1,000X 的放大倍数），示出当从一个小角度观察时根据本发明的电极 a7 的锆薄膜，所述电极 a7 的锆薄膜处于充电和放电之后的状态；

图 30 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 5,000X 的放大倍数），示出当从一个小角度观察时根据本发明的电极 a7 的锆薄膜，所述电极 a7 的锆薄膜处于充电和放电之后的状态；

图 31 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 1,000X 的放大倍数），示出当从上面观察时根据本发明的电极 a8 的锆薄膜，所述电极 a8 的锆薄膜处于充电和放电之后的状态；

图 32 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 5,000X 的放大倍数），示出当从上面观察时根据本发明的电极 a8 的锆薄膜，所述电极 a8 的锆薄膜处于充电和放电之后的状态；

图 33 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 1,000X 的放大倍数），示出当从一个小角度观察时根据本发明的电极 a8 的锆薄膜，所述电极 a8 的

锗薄膜处于充电和放电之后的状态；

图 34 是使用扫描电子显微镜得到 a8 的锗薄膜的显微照相（以 5,000X 的放大倍数），示出当从一个小角度观察时根据本发明的电极，所述电极 a8 的锗薄膜处于充电和放电之后的状态；

图 35 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 1,000X 的放大倍数），示出当从上面观察时根据本发明的电极 a7 的锗薄膜，所述电极 a7 的锗薄膜处于充电和放电之前的状态；

图 36 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 1,000X 的放大倍数），示出当从上面观察时根据本发明的电极 a8 的锗薄膜，所述电极 a8 的锗薄膜处于充电和放电之前的状态；

图 37 是图形表示，示出根据本发明的电极 a7 的锗薄膜中的成份元素沿薄膜深度的浓度分布；

图 38 是图形表示，示出根据本发明的电极 a8 的锗薄膜中的成份元素沿薄膜深度的浓度分布；

图 39 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 2,000X 的放大倍数），示出在充电和放电之前根据本发明的电极 a-11 的截面；

图 40 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 10,000X 的放大倍数），示出在充电和放电之前根据本发明的电极 a-11 的截面；

图 41 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 1,000X 的放大倍数），示出当从上面观察时在充电和放电之前根据本发明的电极 a-11 的硅薄膜；

图 42 是使用扫描电子显微镜得到的显微照相（以 1,000X 的放大倍数），示出当从上面观察时在充电和放电之后根据本发明的电极 a-11 的硅薄膜；

图 43 是使用透射式电子显微镜得到的显微照相（以 500,000X 的放大倍数），示出铜箔和硅薄膜和它的邻近物之间的连接；

图 44 是使用透射式电子显微镜得到的显微照相（以 1,000,000X 的放大倍数），示出铜箔与硅薄膜和它的邻近物之间的界面；

图 45 是图形表示，示出在电极 c1 中的混合层中的铜和氢沿层的深度的浓度分布；

图 46 是图形表示，示出在电极 c3 中的混合层中的铜和氢沿层的深度的浓度分布。

实施本发明的最佳方式

下面通过例子更详细地描述本发明。可以理解，下面的例子仅说明本发明的实践，而不打算来限制本发明，可以实施合适的变更和修改而不偏离本发明的范围。

(实验 1)

(负电极的制造)

通过 CVD 方法在成卷的铜箔 (18 μm 厚) 上形成微晶硅薄膜，使用成卷的铜箔作为衬底，硅烷 (SiH_4) 作为源气体，而氢气作为载体气体。具体而言，把作为衬底的铜箔放置在反应室中的加热器上。抽真空机对反应室的内部抽真空到 1 Pa 或更低的压力。通过源气体入口端引入作为源气体的硅烷气体和作为载体气体的氢 (H_2) 气。使衬底在加热器上加热到 180 $^{\circ}\text{C}$ 。真空泵设备把真空度调节到反应压力。操作 RF (射频) 电源以激励射频波，经过电极引入所述射频波以诱发辉光放电。在表 1 中列出薄膜形成的详细条件。在表 1 中，容积单位 sccm 表示每分钟在 1 个大气压 (101.33 kPa) 时在 0 $^{\circ}\text{C}$ 处的液体的容积流率 ($\text{cm}^3/\text{分}$)，是每分钟标准立方厘米的缩写。

表 1

条件	薄膜形成期间
源气体 (SiH_4) 流率	10 sccm
载体气体 (H_2) 流率	200 sccm
衬底温度	180 $^{\circ}\text{C}$
反应压力	40 Pa
RF 功率	555 W

在上述规定条件下沉积微晶硅薄膜到约 10 μm 厚度。通过电子显微镜观察 (以 2,000,000X 的放大倍数)，用安排非结晶区域包围包括微小晶体粒子的结晶区域的方法来确定薄膜的非结晶性。从所产生的样品冲压出直径 17 mm 的一块样品来提供电极 a1。使等于电极 a1 的一块样品在 400 $^{\circ}\text{C}$ 处经受 3 小时的热处理以提供电极 a2。

为了比较的目的，把 90 份重量的市售单晶硅粉末 (10 μm 的粒子直径)

和 10 分重量的作为黏合剂的聚四氟乙烯混合。在 17 mm 直径的模具中压制这个混合物，以得到园片形的电极 b1。

（正电极的制造）

分配初始材料 Li_2CO_3 和 CoCO_3 的重量，致使 Li 和 Co 的原子比是 1: 1，然后在研钵中混合。在 17 mm 直径的模具中压制这个混合物，并在 800°C 的空气中煅烧 24 小时，以得到包含 LiCoO_2 的经煅烧的成品。接着，把这个研磨成平均粒子直径为 20 μm 的粒子。

把 80 份重量的所产生的 Li_2CO_3 ，10 份重量的作为导电材料的乙炔黑以及 10 份重量的作为黏合剂的聚四氟乙烯混合。在 17 mm 直径的模具中压制这个混合物，以得到园片形的正电极。

（电解溶剂的准备）

1 克分子/升的 LiPF_6 溶解在包括等量的碳化乙烯和碳化乙醚的混合溶剂中，以准备在下述电池构成中使用的电解溶剂。

（电池的构成）

使用上面制造的作为负电极的电极 a1、a2 或 b1，以及上面制造的正电极和上面准备的电解溶剂构成硬币型可再充电锂电池。

图 1 是示意截面图，示出这种构成的可再充电锂电池，它包括正电极 1、负电极 2、分隔器 3、正外壳 4、负外壳 5、正集电器 6、负集电器 7 以及聚丙烯构成的绝缘垫圈 8。

使正电极 1 和负电极 2 沉积在分隔器 3 的相反侧面上。把这些都密封在一个电池盒中，所述电池盒是由正外壳 4 和负外壳 5 构成的。通过正集电器 6 把正电极 1 连接到正外壳 4。通过负集电器 7 把负电极 2 连接到负外壳 5。这种结构使充电和放电成为可能而成为蓄电池。

结果，分别使用作为负电极的电极 a1、a2 和 b1 构成电池 A1、A2 和 B1。

（充电—放电循环寿命特性的测量）

除了电池 B1 之外，每个电池在 25°C 时以 100 μA 的电流充电直到负电极容量达到 2,000 mAh/g，然后放电。记录这个作为一个单位的充电—放电循

环。实施循环以对每个电池测量第 50 次循环的容量保持率。不充电到 2,000 mAh/g 的电池 B1 经受循环测试,在该测试中,把它充电到 4.2 V,然后放电。在表 2 中给出结果。

在表 2 中,还给出从 SIMS 测量得到的氢浓度,通过 Raman 光谱分析确定的约 480 cm^{-1} 和 520 cm^{-1} 的峰强度比,以及从 X-射线衍射光谱和 Scherrer 公式计算的晶体粒子大小,全部都对每个电池的负活性材料求出。还有,通过粉末的粒子直径给出电池 B1 的负活性材料的晶体粒子大小,因为认为两者彼此几乎具有相等的值。

表 2

电池	第 50 次循环 容量保持率	氢含量	峰强度比 ($480\text{cm}^{-1}/520\text{cm}^{-1}$)	晶体粒子 大小
A1	85%	4%	0.1	1 nm
A2	78%	0.01%	0.1	1 nm
B1	5%	0%	0	10 μm

从表 2 中示出的结果可以清楚地看到,与对比电池 B1 相比,根据本发明的电池 A1 和 A2 两者展现明显较高的容量保持率。

因此,使用微晶硅薄膜作为负活性材料导致可再充电锂电池的充电-放电循环特性的显著改进。认为这些的原因在于:在微晶硅薄膜中,缓和在存储和释放锂时发生的膨胀和收缩,防止把负活性材料弄成粉末,从而抑制降低电流收集能力的可能性。

(实验 2)

除了把电解铜箔 (18 μm 厚) 用于集电器作为衬底处遵循在实验 1 中构成电池 A1 所使用的过程。即,把微晶硅薄膜 (约 10 μm 厚) 沉积在电解铜箔上以制造电极 a3。使用这个电极,构成电池 A3。

还有,用 #400 或 #120 号金刚砂纸使在实验 1 中使用的成卷铜箔经受 1 一分钟的研磨处理,以提供经研磨的铜箔。除了把这种经研磨的铜箔用于集电器作为衬底。即,把微晶硅薄膜 (约 10 μm 厚) 沉积在铜箔上以制造电极外,遵循在实验 1 中构成电池 A1 所使用的过程。指定使用用 #400 号金刚砂

纸研磨的铜箔制造的电极为电极 a4，而指定使用用 #120 号金刚砂纸研磨的铜箔制造的电极为电极 a5。用实验 1 中的相同方法，使用这些电极来构成电池 A4 和 A5。

使这些电池 A3—A5 以及在实验 1 中构成的电池 A1 和 B1 在实验 1 中使用的相同条件下经受充电—放电循环测试，以得到对于每种电池的第 10 次循环容量保持率。在表 3 中给出结果。对于每个电池 A1、B1 以及 A3—A5，在表 3 中还给出作为集电器的铜箔的表面粗糙度 Ra 以及局部峰 S 的平均间隔。

每个铜箔的表面粗糙度 Ra 以及局部峰 S 的平均间隔是通过使用针式断面仪 Dektak ST（可从 ULVAC 公司得到），用 2.0 mm 的扫描距离进行测量所得。在缺损部分校正之后计算表面粗糙度 Ra。缺损部分是使用具有低通 = 200 μm 和高通 = 20 μm 的校正值进行校正。对表面粗糙度 Ra 进行自动计算，并从图表中读出。局部峰 S 的平均间隔。

表 3

电池	第 10 次循环容量保持率	集电器（铜箔）	
		表面粗糙度 Ra (μm)	平均间隔 S (μm)
A1	97%	0.037	14
A3	99%	0.188	11
A4	98%	0.184	9
A5	99%	0.223	8
B1	20%	0.037	14

从在表 3 中给出的结果可以清楚地看到，与使用具有较低表面粗糙度 Ra 值的铜箔的电池 A1 相比，使用具有较高表面粗糙度 Ra 值的铜箔作为集电器的电池 A3—A5 展现改进的第 10 次循环容量保持率。认为这是由于下列原因：当使用具有较高表面粗糙度 Ra 值的铜箔作为集电器时，改进了集电器和活性材料之间的粘合。这个粘合改进减少了结构改变的影响，诸如当在锂的存储或释放期间它膨胀或收缩时产生的活性材料的脱落。

（实验 3）

00814645.4

使分别在实验 1 和 2 中构成的电池 A1 和 A3 在与实验 1 中使用的相同试验条件下进一步经受充电—放电循环测试，以测量第 30 次循环的容量保持率。在表 4 中示出结果。

表 4	
电池	第 30 次循环的容量保持率
A1	91%
A3	97%

从表 4 中给出的结果可以清楚地看到，即使在第 30 次循环时，电池 A1 和 A3 仍展现优良的容量保持率。尤其，使用具有较高表面粗糙度 Ra 值的铜箔作为集电器的电池 A3 展现优良的容量保持率。

在电子显微镜下观察结合在电池 A3 中的电极 a3，以观察它的硅薄膜的状态。首先，使用扫描电子显微镜观察电极 a3，所述电极 a3 处于在结合到电池中之前的状态。图 2 和 3 是用扫描电子显微镜得到的显微照相（二次电子成象），两者都示出电极 a3 处于在充电和放电之前的状态。分别以 2,000X 和 5,000X 放大倍数来得到图 2 和图 3。

把电极嵌入环氧树脂中，然后切片以提供样品。在图 2 的上端部分和下端部分，以及图 3 的上端部分，发现嵌入环氧树脂的层。

在图 2 和 3 中，看起来稍亮的部分表示铜箔。在铜箔上的阴暗部分发现所沉积的硅薄膜（约 10 μm 厚）。如在图 2 和 3 中所示，在铜箔的表面上形成凹凸不平。尤其，凸出部分一般具有锥形形状。在沉积在铜箔上的硅薄膜表面上形成相似的凹凸不平。相应地，硅薄膜的表面凹凸不平看起来一般符合在铜箔表面上形成的凹凸不平的形状。

其次，在 30 次循环之后，从电池 A3 取出电极 a3，嵌入环氧树脂，然后以上述相同的方式在扫描电子显微镜下进行观察。这里，在放电之后取出电极 a3。因此，所观察的电极 a3 处于它放电之后的状态。

图 4 和 5 是用扫描电子显微镜得到的显微照相（二次电子成象），每个示出在放电之后的电极 a3。分别以 500X 和 2,500X 放大倍数得到图 4 和 5。

如在图 4 和 5 中所示，硅薄膜具有在它的厚度方向延伸的间隙，并把硅薄膜分割成柱。难得发现在平面方向延伸的间隙。发现每个柱部分的底部较

好地粘合到作为集电器的铜箔上。还有，每个柱部分具有一个圆顶。因此可以理解，形成这些间隙，使之从凹凸不平的凹陷处开始，在硅薄膜处于它的充电和放电之前的状态时可以在硅薄膜表面上发现这些凹凸不平。

此外，用扫描电子显微镜观察在充电和放电之后的电极 a3 的硅薄膜的表面。图 6 和 7 是用扫描电子显微镜得到的显微照相（二次电子成象），每个示出当从上面观察时的硅薄膜的表面。分别以 1,000X 和 5,000X 放大倍数得到图 6 和 7。图 8 和 9 是用扫描电子显微镜得到的显微照相（二次电子成象），每个示出当从一个小角度观察时的硅薄膜的表面。分别以 1,000X 和 5,000X 放大倍数得到图 8 和 9。

如在图 6—9 中所示，以包围硅薄膜的柱形部分的方法来形成间隙，以致确定相邻柱形部分之间的空间。在充电时当硅薄膜存储锂时，柱形部分将膨胀并体积增加。然而，可以相信包围柱形部分而提供的这些空间容纳这种体积的增加。在放电时，硅薄膜的柱形部分释放锂，并收缩而减小体积。可以相信体积的减小恢复包围柱形部分的空间。硅薄膜的这种柱形结构对于释放在充电和放电时通过活性材料的膨胀和收缩而引起的应力是有效的，以致可以防止活性硅薄膜从集电器脱落。

一些间隙的形成（所述一些间隙把硅薄膜分割成柱）导致硅薄膜与电解溶剂的接触区域显著地增加。还有，柱形部分的大小几乎是彼此不相上下的。可以相信这样允许在活性材料的薄膜中有效地发生伴随锂存储和释放的充电—放电作用。

如在图 4 和 5 中所示，由于硅薄膜的各个柱形部分粘合到集电器，所以在活性材料和集电器之间提供优良的电接触。可以相信这允许有效地发生充电—放电作用。

还如在图 6—9 中所示，每个柱形部分具有一个圆顶。这提供了一种电极结构，这种电极结构防止局部电流集中，并减少诸如锂金属的沉积反应等的发生。

图 10 是示出一个过程的示意截面图，由该过程通过在硅薄膜上形成的间隙把沉积在铜箔上的硅薄膜分割成柱。

如在图 10 (a) 中所示，铜箔 10 在它的表面 10a 上具有凹凸不平。表面粗糙度 Ra 值增加的铜箔具有较大的凹凸不平。

图 10 (b) 示出沉积在铜箔 10 的粗糙表面 10a 上的非晶硅薄膜层 11。

硅薄膜 11 的表面 11a 受到铜箔 10 的表面 10a 上的凹凸不平的影响而具有相似的凹凸不平。在充电和放电之前,硅薄膜 11 保持未被分割,如在图 10 (b) 中所示。当实施充电时,硅薄膜 11 把锂存储在其中,并膨胀体积。在充电期间,硅薄膜 11 看起来在薄膜的厚度和平面两个方向上膨胀,虽然细节并不清楚。在接着的放电作用期间,硅薄膜 11 从其中释放锂,并收缩体积。此时,在硅薄膜 11 中产生拉张应力。大概,这种应力集中在硅薄膜 11 的表面 11a 上的凹凸不平的凹陷处 11b 处,导致间隙 12 的形成,所述间隙从凹陷处 11b 开始,并在厚度方向上延伸,如在图 10 (c) 中所示。可以想象,如此形成的间隙 12 减轻应力,允许硅薄膜 11 收缩而不会发生从铜箔 10 的脱落。

在按上述方式分割成柱的硅薄膜中,包围柱形部分而提供的空间的作用是减轻应力,所述应力是在接连的充电—放电循环期间由活性材料的膨胀和收缩产生的。这看来似乎保证重复的充电—放电循环而同时防止活性材料从集电器脱落。

此外,在透射式电子显微镜下观察电极 a3,以研究在硅薄膜上形成间隙的机构,所述电极 a3 结合约 $10\ \mu\text{m}$ 厚的、沉积在电解铜箔上的微晶硅薄膜。图 11 是用透射式电子显微镜得到的显微照相(以 12,500X 的放大倍数);示出在充电和放电之前的电极 a3 的一部分。通过对嵌入环氧树脂的电极切片而准备观察样品。

图 13 是图 11 的显微照相的图形表示。在用透射式电子显微镜得到的图 11 的显微照相中,硅薄膜 11 沉积在电解铜箔 10 的表面 10a 上,如在图 13 中的图形所示。在用透射式电子显微镜得到的显微照相中,硅薄膜 11 看起来比铜箔 10 明亮。在图 11 中示出的硅薄膜中,在硅薄膜 11 和铜箔 10 的表面 11a 和 10a 上的凹凸不平的各个凹陷处 11b 和 10b 之间延伸的区域中观察到明亮部分。在图 13 中,通过单一点划线 A、B 和 C 来表示这些明亮部分。尤其,在 A 表示的区域中更清楚地观察到明亮部分。认为这些区域的密度较低,即,硅薄膜 11 的低密度区域。为了更仔细地观察这种低密度区域的目的,在与制造电极 a3 所使用的相同条件下,在电解铜箔上沉积约 $2\ \mu\text{m}$ 厚的微晶硅薄膜而制造电极 a6。

图 12 是透射式电子显微镜得到的显微照相,示出当用上述相同方式观察时的电极 a6。以 25,000X 的放大倍数得到图 12。图 14 是图 12 的显微照相的图形表示。从图 12 可以清楚看到,在电极 a6 的区域 D 中也观察到低密度区

域,它在硅薄膜 11 和铜箔 10 的表面 11a、10a 上的凹凸不平的各个凹陷处 11b、10b 之间延伸。图 12 的显微照相的仔细观察显示出在图 14 中的箭头示出的方向上延伸的许多细线。看来极可能在生成硅薄膜时形成这种线。相应地显示,硅薄膜 11 一般垂直于铜箔 10 的表面 10a 而生成。还显示,在这种方向生成的硅薄膜层在区域 D 处与在铜箔的邻近倾斜表面上沉积和生成的邻近硅薄膜层碰撞。因此低密度区域 D 的形成极可能是在区域 D 处的这种碰撞所引起的。还显示,继续硅薄膜层彼此之间的碰撞直到薄膜形成结束,而低密度区域的形成还是继续,直到到达硅薄膜的表面。

图 15 是用扫描电子显微镜得到的显微照相(二次电子成象),示出当从上面观察时的电极 a3 的硅薄膜的表面。在图 15 中示出的电极 a3 处于它充电和放电之前的状态。以 1,000X 放大倍数观察到图 15。在图 15 中,显示出明亮的部分表示硅薄膜表面上的凸出部分,而显示出阴暗的包围部分表示在硅薄膜表面上的凹陷处。如在图 15 中所示,使在硅薄膜表面上的凹陷处相互连接成网。相应地,发现低密度区域确定在硅薄膜的平面中的连续网。如在图 11 和 13 中所示,这种成网状的低密度区域还向集电器的厚度方向上延伸。在图 15 中的阴暗部分不表示间隙(空间)。显然,实际上在用扫描电子显微镜得到的图 2 和 3 的显微照相中,观察到没有间隙在薄膜的厚度方向上延伸。

图 16 是用扫描电子显微镜以 1,000 的放大倍数得到的显微照相(二次电子成象),示出当从上面观察时的电极 a6 的硅薄膜表面,所述电极 a6 处于它在充电和放电之前的状态。从图 16 明显地看到,也使电极 a6 上的凹陷处相互连接成网。相应地,发现把低密度区域安排成在平面方向上连续的网。

图 17 是曲线图,示出沿电极 a6 中的硅薄膜的厚度方向的成份元素的浓度分布。使用 O_2^+ 作为喷射源,通过 SIMS 经由铜 ($^{63}Cu^+$) 和硅 (Si^{2+}) 的浓度测量而得到成份元素的浓度分布。在图 17 中,横坐标表示从硅薄膜表面的深度,而纵坐标表示每个成份元素的强度(计数)。

从图 17 可以明白,发现集电器的成份元素,铜 (Cu),扩散到硅薄膜中邻近集电器的位置处。在较接近硅薄膜表面的位置处,铜 (Cu) 浓度降低。还发现铜 (Cu) 浓度是以连续方式改变的。这表示在铜 (Cu) 扩散区域中形成了硅和铜的固溶体,代替了其上的金属间化合物。

根据上述讨论,所得结果极可能说明一种机构,由该机构在充电和放电期间当硅薄膜膨胀和收缩时,在硅薄膜上形成在它的厚度方向上延伸的间隙。

即,硅薄膜的体积膨胀或收缩引起的应力集中在硅薄膜表面上的凹凸不平的凹陷处,如上参考图 10 所说明。还有,在硅薄膜中,起初存在从凹陷处向集电器延伸的低密度区域,这些区域的机械强度相当差。作为上述情况的结果,有可能沿这些低密度区域形成间隙(间隔)。

还有,如在图 17 中所示,集电器的成份元素,铜,扩散到硅薄膜中,在其中产生铜的浓度梯度,以致在较接近集电器的位置处,铜的浓度较高,而在较接近硅薄膜的位置处,铜的浓度较低。相应地,在较接近集电器的位置处存在与锂不起作用的较高浓度的铜和与锂起作用的较低浓度的硅。在集电器的附近,可以相信硅薄膜存储和释放较少的锂,进行较少的膨胀和收缩,因此产生较小的应力,这导致减少间隙(间隔)的形成,这些间隙偶然可能使硅薄膜从集电器脱落或剥落。

即使在充电-放电循环期间,由这种间隙分割成柱的硅薄膜保持对集电器的较强粘合。还有,所提供的包围柱形部分的间隔的作用是缓解由与充电-放电循环一起发生的薄膜的膨胀和收缩所引起的应力。可以相信这些对优良的充电-放电循环特性有贡献。

(实验 4)

(电极 a7 的制造)

使用一种电解铜箔作为集电器的衬底,该电解铜箔与在电极 a3 的制造中使用的电解铜箔相似。通过 RF 喷涂技术在该铜箔上形成无定形锆薄膜(约 2 μ m 厚)以制造电极 a7。

在 100 sccm 的喷涂气体(Ar)流率、环境衬底温度(不加热)、0.1 Pa 的反应压力以及 200 W 的 RF 功率中,用锆作为靶而形成薄膜。

通过 Raman 光谱分析法来分析所产生的锆薄膜,检测到在约 274 cm^{-1} 处出现峰,和在约 300 cm^{-1} 处不出现峰。这展现了锆薄膜的无定形特性。

(电极 a8 的制造)

通过使用蒸气蒸发技术在电解铜箔上形成无定形锆薄膜(约 2 μ m 厚)以制造电极 a8,所述电解铜箔的形状与电极 a7 的集电器的形状相似。

具体而言,利用图 18 所示结构的设备在衬底上沉积锆薄膜。参考图 18, ECR 等离子体源 21 包括等离子体发生箱 22,把微波功率 25 和 Ar 气体 26 提

供给所述等离子体发生箱。当把微波功率 25 提供给等离子体发生箱 22 时，产生 Ar 等离子体。引导这个 Ar 等离子体 23 从等离子体箱 22 输出，并轰击衬底 20。通过使用来自放置在衬底 20 下面的电子束 (EB) 枪的电子束，可以使锆薄膜沉积在衬底 20 上。

在把锆薄膜沉积在电解铜箔衬底上之前，通过 Ar 等离子体照射而预先处理电解铜箔衬底。把反应箱中的真空度调节到约 0.05 Pa (约 5×10^{-4} Torr)。在 40 sccm 的 Ar 气体流率和 200 W 的所提供微波功率的条件下，使衬底暴露在 Ar 等离子体中。在 Ar 等离子体照射期间，把 -100 V 的偏置电压施加到衬底上。把衬底暴露在 Ar 等离子体中 15 分钟而完成预处理。

其次，使用电子束枪，以 1 nm/sec (10 Å/sec) 的沉积速率沉积锆薄膜。衬底温度是环境温度 (不加热)。

通过 Raman 光谱分析法分析所产生的锆薄膜，展现锆薄膜的无定形特性，与电极 a7 相似。

(电极 b2 的制造)

把 80 份重量具有平均粒子直径为 10 μm 的锆粉末，10 份重量作为导电材料的乙炔黑以及 10 份重量作为黏合剂的聚四氟乙烯混合。在 17 mm 直径的模具中压制这个混合物，以得到园片形的电极 b2。

(电池的构成)

除了用于作为负电极的上述电极 a7、a8 和 b2 之外，重复实验的过程，以构成电池 A7、A8 和 B2。

(充电—放电循环特性的估计)

在 25°C 时以 0.1 mA 电流对每个电池充电到 4.2 V，然后放电到 2.75 V。重复这个标准充电—放电循环以测量在第 10 次循环上的容量保持率。在表 5 中给出测量结果。

表 5

电池	第 10 次循环容量保持率
A7	96%

00814645.4

A8	93%
B2	39%

从表 5 可以明白, 使用根据本发明的电极, 即, 结合形成在集电器上的锆薄膜的电极, 作为负电极的电池 A7 和 A8 与使用锆粉末作为负电极的电池 B2 相比, 展现明显改进的容量保持率。

(用电子显微镜观察)

图 19 和 20 是用扫描电子显微镜得到的显微照相(反射电子成象), 每个示出电极 a7 的一部分, 所述电极 a7 处于它在充电和放电之前的状态。分别以 2,000X 和 10,000X 的放大倍数得到图 19 和 20。

把每个电极嵌入环氧树脂, 然后切片以提供样品。观察到嵌入环氧树脂为位于图 19 中的上端部分和下端部分的层以及位于图 20 中的上端部分的层。

在图 19 和 20 中, 相对于其它部分, 铜箔和锆薄膜显得较亮。重叠铜箔的薄层是锆薄膜。在铜箔的表面上确定凹凸不平。在锆薄膜的表面上也发现相似的凹凸不平。这暗示形成在锆薄膜上的凹凸不平以符合在铜箔表面上确定的凹凸不平的形状。

在图 20 中, 观察到阴暗部分, 所述阴暗部分位于重叠铜箔的最左边的凹陷处和向薄膜的厚度方向延伸的锆薄膜区域中。这个部分极可能是表示低密度的区域, 即, 锆薄膜的低密度区域。

图 21 和 22 是用扫描电子显微镜得到的显微照相(反射电子成象), 每个示出电极 a8 的一部分, 所述电极 a8 处于它在充电和放电之前的状态。分别以 2,000X 和 10,000X 的放大倍数得到图 21 和 22。象图 19 和 20 中示出的电极 a7 一样, 在环氧树脂中嵌入这个电极的样品。

在图 21 和 22 中, 较亮的部分表示铜箔, 而在其上稍暗的部分是锆薄膜(约 $2\ \mu\text{m}$ 厚)。在电极 a8 的锆薄膜和铜箔的两个表面上确定凹凸不平, 与电极 a7 类似。

图 23 和 24 是用扫描电子显微镜得到的显微照相(反射电子成象), 每个示出在 10 次循环之后从电池 A7 取出的电极 a7 的一部分。图 25 和 26 是用扫描电子显微镜得到的显微照相(反射电子成象), 每个示出在 10 次循环之后从电池 A8 取出的电极 a8 的一部分。在每种情况中, 把电极嵌入环氧树脂,

然后切片以提供样品。以 500X 的放大倍数得到图 23 和 25 两者。以 2,500X 的放大倍数得到图 24 和 26 两者。

在图 23—26 中,在锗薄膜表面上展现白色的一部分是在把它嵌入环氧树脂中以前在其上镀的金。提供金的镀层,以防止在锗薄膜和环氧树脂之间发生任何反应,还确定它们之间的清楚的边界。

从图 23—26 可以清楚地看到,充电—放电循环导致间隙的形成,所述间隙在锗薄膜的厚度方向上延伸,并把薄膜分割成柱,与硅薄膜的情况相似。虽然对比作为集电器的铜箔之间有小的差异,而且锗薄膜使之难于区分它们之间的边界,但是仔细的观察显示在集电器的凸出部分上存在锗薄膜的柱状部分,因此,锗薄膜较佳地粘合到集电器。

与硅薄膜的情况不一样,在锗薄膜中还观察到横向延伸的间隙。然而,极可能当在进行部分观察而对锗薄膜抛光时形成这种间隙。

还有,发现在锗薄膜中相邻柱状部分之间的间隙(间隔)的宽度要大于在硅薄膜中的间隙宽度。在充电—放电循环之后,测量到柱状部分的高度约为 $6\text{ }\mu\text{m}$,这大约是在充电—放电循环之前的锗薄膜的初始薄膜厚度, $2\text{ }\mu\text{m}$, 的 3 倍。认为这表示由于在充电期间薄膜存储锂而已经膨胀之后,在放电而薄膜收缩,主要在横向方向上发生收缩,即在平面方向上发生收缩。相应地,可以相信锗薄膜在它的厚度方向上的百分比比较小的收缩导致在柱状部分之间的宽的间隙(间隔)。

图 27 和 28 是用扫描电子显微镜得到的显微照相(二次电子成象),每个示出当从上面观察时电极 a7 的锗薄膜,所述电极 a7 处于它在充电和放电之后的状态。分别以 1,000X 和 5,000X 的放大倍数得到图 27 和 28。图 29 和 30 是用扫描电子显微镜得到的显微照相(二次电子成象),每个示出当从一个小角度观察时电极 a7 的锗薄膜,所述电极 a7 处于它在充电和放电之后的状态。分别以 1,000X 和 5,000X 的放大倍数得到图 29 和 30。

图 31 和 32 是用扫描电子显微镜得到的显微照相(二次电子成象),每个示出当从上面观察时电极 a8 的锗薄膜,所述电极 a8 处于它在充电和放电之后的状态。分别以 1,000X 和 5,000X 的放大倍数得到图 31 和 32。图 33 和 34 是用扫描电子显微镜得到的显微照相(二次电子成象),每个示出当从一个小角度观察时电极 a8 的锗薄膜,所述电极 a8 处于它在充电和放电之后的状态。分别以 1,000X 和 5,000X 的放大倍数得到图 33 和 34。

00814645.4

如在图 27—34 中所示, 以如此方式形成间隙(间隔)来包围锗薄膜的柱状部分, 从而确定相邻柱状部分之间的间隔。可以相信这些间隔的作用是缓解在充电和放电期间由活性材料的膨胀和收缩引起的应力, 也如同在以前硅薄膜的情况中所述。

图 35 是用扫描电子显微镜得到的显微照相(二次电子成象), 示出当从上面观察时电极 a7 的锗薄膜的表面, 所述电极 a7 处于它在充电和放电之前的状态。图 36 是用扫描电子显微镜得到的显微照相(二次电子成象), 示出当从上面观察时电极 a8 的锗薄膜的表面, 所述电极 a8 处于它在充电和放电之前的状态。以 1,000X 的放大倍数得到图 35 和 36 两者。

如在图 35 和 36 中所示, 锗薄膜在它的表面上具有凹凸不平, 这些凹凸不平仿效在下面的电解铜箔上所确定的那些凹凸不平。使锗薄膜的凹陷处相互连接成网。可以理解, 间隙沿这种凹陷处的深度延伸, 以确定在锗薄膜中的柱状部分。

(沿深度的浓度分布的 SIMS 分析)

图 37 是图形表示, 示出在把电极 a7 结合到电池中之前, 即, 在充电和放电之前, 电极 a7 中的成份元素在沿电极 a7 的深度方向上的浓度分布。图 38 是图形表示, 示出在充电和放电之前, 电极 a8 中的成份元素在沿电极 a8 的深度方向上的浓度分布。通过二次离子质量光谱测定法(SIMS)而得到成份元素的浓度分布, 其中, 使用 O_2^+ 作为喷射源, 沿从薄膜表面的深度测量铜($^{63}Cu^-$)和硅($^{73}Ge^-$)的浓度。横坐标表示从锗薄膜表面的深度(μm), 而纵坐标表示每个成份元素的强度(计数)。

从图 37 和 38 可以清楚地看到, 铜(Cu)作为集电器的成份, 扩散到锗薄膜中邻近集电器的位置处, 并示出在较接近锗薄膜表面的位置处, 浓度较低。

如上所述, 锗薄膜包括扩散在其中的集电器成份, 铜, 在集电器附近具有较高的铜浓度, 并且具有浓度梯度, 致使在接近锗薄膜表面的位置处, 铜浓度变成较低。因此, 邻近集电器的锗薄膜包括与锂无反应的较高浓度的铜, 以及与锂有反应的较低浓度的锗。因此可以相信, 在集电器的附近, 锗薄膜存储和释放较少的锂, 进行较小的膨胀和收缩, 并产生较低强度的应力。这可能导致减少间隙(间隔)(所述间隙(间隔)可以导致锗薄膜从集电器脱

落或剥落)的形成,以致可以保持锗薄膜的柱状部分的底部粘合在集电器上。

如上所述,在分割成柱状的情况中,锗薄膜保持对于集电器的强粘合,甚至在充电—放电循环期间。还有,以包围柱状部分的方式形成的间隙的作用是缓解在充电—放电期间由膨胀和收缩引起的应力。因此得到优良的充电—放电循环特性。

(实验 5)

(电极 a9 的制造)

把电解铜箔(18 μm 厚)用于集电器作为衬底。通过 RF 喷涂技术在这个电解铜箔上形成硅薄膜。在 100 sccm 的喷涂气体(Ar)流率、环境衬底温度(不加热)、0.1 Pa (1.0×10^{-3} Torr)的反应压力以及 200 W 的 RF 功率中实施喷涂。使硅薄膜沉积到约 2 μm 的厚度。

通过 Raman 光谱分析法来分析所产生的硅薄膜,检测到在约 480 cm^{-1} 处出现峰,和在约 520 cm^{-1} 处不出现峰。这展现了硅薄膜的无定形特性。

在硅薄膜沉积在电解铜箔上之后,把它切割成 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 大小,以准备电极 a9。

使用针式断面仪 Dektat³ST (可从 ULVAC 公司得到),用 2.0 mm 的扫描距离,测量电解铜箔的表面粗糙度 Ra 和平均间隔 S。分别确定表面粗糙度 Ra 和平均间隔 S 为 0.188 μm 和 11 μm 。

(电极 a10 的制造)

把与制造电极 a9 相似的电解铜箔用于集电器作为衬底。在制造实验 1 的电极 a1 所使用的相同条件下,在电解铜箔上形成硅薄膜到约 2 μm 厚度。按照准备电极 a9 所使用的过程来准备电极 a10。

通过 Raman 光谱分析法来分析所产生的硅薄膜,检测到在约 480 cm^{-1} 处和在约 520 cm^{-1} 处出现峰。这展现了硅薄膜的微晶特性。

(比较电极 b3 的制造)

把在上述实验 1 中使用的成卷铜箔用于集电器作为衬底。遵循制造电极 a9 所使用的过程,通过 RF 喷涂技术,在成卷的铜箔上形成无定形硅薄膜(约 2 μm 厚)。

使所产生的无定形硅薄膜经受 650°C 的 1—小时煅烧。然后通过 Raman 光谱分析法分析经煅烧的硅薄膜，显示约 480 cm^{-1} 的峰消失，并在约 520 cm^{-1} 检测到唯一的峰。这表示煅烧导致多晶硅薄膜的形成。

按照用于准备电极 a9 的过程，从在成卷铜箔上形成的多晶硅薄膜准备电极 b3。

利用上述过程来测量成卷铜箔的表面粗糙度 Ra 和平均间隔 S。成卷铜箔展现 $0.037\text{ }\mu\text{m}$ 的表面粗糙度 Ra 和 $14\text{ }\mu\text{m}$ 的平均间隔 S。

(充电—放电特性的测量)

使用如上制造的电极 a9、a10 和 b3 的每一个作为工作电极。相对电极和基准电极两者都使用金属锂。使用这些电极构成实验用电池。电解溶剂和在上述实验 1 中使用的电解溶剂相同。在单电极电池中，工作电极的减少是充电反应，而它的氧化是放电反应。

在 25°C 时以 0.5 mA 的恒定电流对每个实验电池进行充电，直到相对于基准电极的电位达到 0 V ，然后放电到 2 V 。记录这个作为单位充电—放电循环。实施循环以测量第 1 循环和第 5 循环放电容量和充电—放电效率。在表 6 中给出结果。

表 6

			电极 a9	电极 a10	电极 b3
衬底			电解铜箔	电解铜箔	成卷铜箔
硅薄膜厚度			$2\text{ }\mu\text{m}$	$2\text{ }\mu\text{m}$	$2\text{ }\mu\text{m}$
煅烧			无	无	650°C , 1 时
硅薄膜结晶性			无定形	微晶	多晶
充电—放电特性	第 1 循环	放电容量 (mAh/g)	3980	4020	1978
		充电—放电效率 (%)	100	96	83
	第 5 循环	放电容量 (mAh/g)	3990	4020	731
		充电—放电效率 (%)	100	100	75

从在表 6 中所示的结果可以明白, 即使在第 5 循环上, 根据本发明的, 使用无定形硅薄膜作为电极活性材料的电极 a9, 以及使用微晶硅薄膜作为电极活性材料的电极 a10 相对于比较电极 b3 展现较高的放电容量以及优越的充电—放电效率。

(实验 6)

(例子 1—7 以及比较例子 1—2)

(集电器的制造)

把在表 7 中规定的样品用于集电器作为衬底。样品 1 相似于电极 b3 的集电器使用的成卷铜箔。根据下面过程准备样品 2—4: 用 #100、#400 或 #1000 号金刚砂纸研磨成卷铜箔, 以使它的表面粗糙, 用纯净水清洗, 然后干燥。

表 7

样品编号	1	2	3	4
铜箔厚度 (μm)	18	18	18	18
表面粗糙度 Ra (μm)	0.037	0.1	0.18	1

使用上述铜箔的每一种作为衬底。借助 RF 氩喷涂设备, 在表 8—10 中规定的条件下在衬底上沉积硅薄膜。在对比例子 2 中, 使所沉积的薄膜接着经热处理 (煅烧)。在例子 1—7 和比较例子 1 中, 在薄膜沉积之前预先处理每个衬底。执行预先处理如下: 在独立安装的等离子体发生器中产生 ECR 等离子体, 并引导等离子体使之以 200 W 的微波功率和 0.06 Pa 的氩气部分压力轰击衬底达 10 分钟。

通过 Raman 光谱分析法分析而识别每种硅薄膜的特性。在表 8—10 中示出结果。

(充电—放电特性的测量)

把在例子 1—7 和比较例子 1—2 中得到的沉积硅的铜箔切割成 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的块, 然后用于以上述实验 5 中相同的方法来构成实验用电池。对于每种电

00814645.4

池，以上述实验 5 中相同的方法执行充电—放电试验，以测量第 1、第 5 和第 20 循环的放电容量和充电—放电效率。在表 8—10 中示出结果。

表 8

		例子 1	例子 2	例子 3	例子 4
衬底	衬底类型	样品 2	样品 3	样品 4	样品 3
	表面粗糙度 Ra	0.1	0.18	1	0.18
	衬底厚度	18 μm	18 μm	18 μm	18 μm
	硅薄膜厚度	2 μm	2 μm	2 μm	2 μm
薄膜形成条件	薄膜形成过程	喷涂	喷涂	喷涂	喷涂
	喷涂气体	氩	氩	氩	氩
	Ar 流速率	100 SCCM	100 SCCM	100 SCCM	100 SCCM
	目标	99.999% 硅单晶	99.999% 硅单晶	99.999% 硅单晶	99.999% 硅单晶
	喷涂大气压	0.10 Pa	0.10 Pa	0.10Pa	0.10Pa
	喷涂功率	200 W	200 W	200 W	200 W
	衬底温度	20°C	20°C	20°C	200°C
	预处理	有	有	有	有
	喷涂时间	2 小时	2 小时	2 小时	2 小时
热处理条件	热处理	无	无	无	无
	热处理时间	—	—	—	—
结晶性的识别	480 cm^{-1} 处的 Raman 峰	有	有	有	有
	520 cm^{-1} 处的 Raman 峰	无	无	无	无
	结晶性	无定形	无定形	无定形	无定形
第 1 循环	放电容量 (mAh/g)	3980	3978	3975	3980
	充电—放电效率 (%)	100	100	100	100
第 5 循环	放电容量 (mAh/g)	3990	3981	3980	3990
	充电—放电效率 (%)	100	100	100	100

00814645.4

第 20 循环	放电容量 (mAh/g)	3990	3980	3981	3990
	充电—放电效率 (%)	100	100	100	100

表 9

		例子 5	例子 6	例子 7
衬底	衬底类型	样品 3	样品 3	样品 3
	表面粗糙度 Ra	0.18	0.18	0.18
	衬底厚度	18 μm	18 μm	18 μm
薄膜形成条件	硅薄膜厚度	2 μm	2 μm	2 μm
	薄膜形成过程	喷涂	喷涂	喷涂
	喷涂气体	氩	氩	氩
	Ar 流速率	100 sccm	100 sccm	100 sccm
	靶	99.999% 硅单晶	99.999% 硅单晶	99.999% 硅单晶
	喷涂大气压	0.10 Pa	1.0 Pa	10 Pa
	喷涂功率	200 W	200 W	200 W
	衬底温度	50°C	20°C	20°C
	预处理	有	有	有
	喷涂时间	2 小时	1.5 小时	2.5 小时
热处理条件	热处理	无	无	无
	热处理时间	—	—	—
结晶性的识别	480 cm^{-1} 处的 Raman 峰	有	有	有
	520 cm^{-1} 处的 Raman 峰	无	无	无
	结晶性	无定形	无定形	无定形
第 1 循环	放电容量 (mAh/g)	4060	3585	2500
	充电—放电效率 (%)	100	100	100
第 5 循环	放电容量 (mAh/g)	4060	3592	2505
	充电—放电效率 (%)	100	100	100

第 20 循环	放电容量 (mAh/g)	4060	3590	2505
	充电—放电效率 (%)	100	100	100

表 10

		对比例子 1	对比例子 2
衬底	衬底类型	样品 3	样品 1
	表面粗糙度 Ra	0.18	0.037
	衬底厚度	18 μm	18 μm
薄膜形成条件	硅薄膜厚度	2 μm	2 μm
	薄膜形成过程	喷涂	喷涂
	喷涂气体	氩	氩
	Ar 流速率	100 sccm	100 sccm
	靶	99.999% 硅单晶	99.999% 硅单晶
	喷涂大气压	0.10 Pa	0.10 Pa
	喷涂功率	200 W	200 W
	衬底温度	450°C	20°C
	预处理	有	无
	喷涂时间	2 小时	2 小时
热处理条件	热处理	无	650°C
	热处理时间	—	1 小时
结晶性的识别	480 cm^{-1} 处的 Raman 峰	无	无
	520 cm^{-1} 处的 Raman 峰	有	有
	结晶性	多晶	多晶
第 1 循环	放电容量 (mAh/g)	1250	1978
	充电—放电效率 (%)	81	83
第 5 循环	放电容量 (mAh/g)	900	731
	充电—放电效率 (%)	75	75

第 20 循环	放电容量 (mAh/g)	700	350
	充电—放电效率 (%)	69	59

可以从表 8—10 中的结果清楚地看到, 相对于利用通过对比例子 1—2 (所述对比例子使用多晶硅薄膜作为电极活性材料) 得到的电极, 利用通过例子 1—7 得到的电极, 获得了放电容量的增加和充电—放电循环特性的改进, 所述例子 1—7 使用根据本发明的无定形硅薄膜作为电极活性材料。

(实验 7)

通过 RF 喷涂技术在电解铜箔 ($18\ \mu\text{m}$ 厚, 表面粗糙度 $R_a=0.188\ \mu\text{m}$, 平均间隔 $S=6\ \mu\text{m}$) 上形成无定形硅薄膜 (约 $3\ \mu\text{m}$ 厚) 以制造电极 a-11。以 100 sccm 的喷涂气体 (Ar) 流速率、环境衬底温度 (不加热)、 $0.1\ \text{Pa}$ 的反应压力以及 200 W RF 功率, 使用单晶硅作为靶沉积薄膜。

通过 Raman 光谱分析法分析所产生的硅薄膜, 检测到约 $480\ \text{cm}^{-1}$ 存在峰, 而约 $520\ \text{cm}^{-1}$ 没有峰。这显示硅薄膜的无定形特性。

以与上述实验 1 的相同方法, 用如此得到的电极 a-11 来构成电池 A11。在与上述实验 1 相同的条件下, 使电池经受充电—放电循环试验, 以测量第 30 循环的容量保持率。在表 11 中, 也示出电池 A1 和 A3 的结果。

表 11

电池	第 30—循环容量保持率
A1	91%
A3	97%
A11	97%

从表 11 中示出的结果可以明白, 与使用微晶硅薄膜作为活性材料的那些电池 A1 和 A3 比较, 使用喷涂沉积无定形硅薄膜作为活性材料的电池 A11 也展现优良的容量保持率。

使用电子显微镜观察在电极 a-11 中的硅薄膜的状态。首先, 用扫描电子显微镜观察电极 a-11 在其充电和放电之前的一部分。图 39 和 40 是用扫描电子显微镜得到的显微照相 (二次电子成象), 每个示出在充电和放电之

前的电极 a-11 的一部分。分别以 2,000X 和 10,000X 的放大倍数得到图 39 和 40。按照在图 2 和 3 中示出的用于准备样品的过程来准备样品,即,把电极嵌入环氧树脂,然后把嵌入环氧树脂的电极切成片。

在图 39 和 40 中,看起来相当明亮的一部分表示电解铜箔。发现所沉积的硅薄膜(约 3 μm 厚)是在铜箔上的阴暗部分。如在图 39 和 40 中所示,在电解铜箔的表面上确定凹凸不平。尤其,凸出部分具有总体上为锥形的形状。在沉积在铜箔上的硅薄膜表面上也形成具有这种锥形凸出部分的相似的凹凸不平。相应地,硅薄膜的表面凹凸不平显示出与铜箔表面上确定的那些凹凸不平一致的形状。

图 41 是用扫描电子显微镜得到的显微照相(二次电子成象),示出当以 1,000X 的放大倍数观察时在电极 a-11 中的硅薄膜表面。如在图 41 中所示,在硅薄膜表面上形成许多凸出部分。如在图 39 和 40 中所示,以仿效铜箔表面上确定的那些凸出部分的方法来形成这些凸出部分。

图 42 是用扫描电子显微镜得到的显微照相(反射电子成象),示出在充电-放电试验中,在 30 次循环之后,从电池 A11 取出的电极 a-11 的表面。图 42 是以 1,000X 的放大倍数得到的。

如在图 42 中所示,在硅薄膜中形成在它的厚度方向延伸的间隙(间隔),并且这些间隙(间隔)把硅薄膜分割成柱。在图 6-9 中所示的硅薄膜中,如此形成间隙,以致在该薄膜上确定分别包围单个凸出部分的多个柱状部分。另一方面,在图 42 中所示的硅薄膜中,如此形成间隙,以致在该薄膜确定分别包围多个凸出部分的多个柱状部分。还发现,在图 42 中所示的硅薄膜中的间隙(间隔)比在图 6-9 中所示的硅薄膜中的间隙(间隔)较宽。

电池 A11 展现与电池 A3 相似的优良的容量保持。可以相信,表示以一种方法提供的包围柱状部分的间隔的作用是缓解活性材料的膨胀和收缩导致的应力,以致即使在确定每个柱状部分包围薄膜表面上的多个凸出部分的情况中,可以重复充电-放电循环而不会发生活性材料从集电器脱落。

(实验 8)

在实验 1 中制造电极 a1 所使用的相同的薄膜形成条件下,在成卷铜箔和电解铜箔(18 μm 厚)两者上形成约厚 2 μm 的微晶硅薄膜。然后,从每个样品冲压出 17 mm 直径的块,以提供结合形成在成卷铜箔上的硅薄膜的电极 c1

以及结合形成在电解铜箔上的硅薄膜的电极 c3。使与电极 c1 和 c3 相等的块在 400°C 时进行热处理 3 小时，以分别提供电极 c2 和 c4。

除了使用电极 c1—c4 作为负电极，以构成可再充电锂电池 C1—C4 外，按照实验 1 的过程进行。以与实验 1 中相同的方法测量这些电池的充电—放电循环寿命特性。还有，以与实验 1 中相同的方法对每个电极的硅薄膜测量氢含量、Raman 峰强度比 ($480\text{ cm}^{-1}/520\text{ cm}^{-1}$) 以及晶体粒子大小。在表 12 中示出结果。

表 12

电池	第 50—循环 容量保持率	氢含量	峰强度比 ($480\text{cm}^{-1}/520\text{cm}^{-1}$)	晶体粒子 大小
C1	90%	4%	0.1	1 nm
C2	85%	0.01%	0.1	1 nm
C3	91%	4%	0.1	1 nm
C4	87%	0.01%	0.1	1 nm

如在表 12 中所示的结果表示，具有约 2 μm 厚度的微晶硅薄膜的电池 C1—C4 也得到明显高的容量保持率。

把结合形成在成卷铜箔上的微晶硅薄膜的电极 c1 按它的厚度方向切成片以提供样品，接着用透射式电子显微镜观察该样品。

图 43 和 44 是用透射式电子显微镜得到的显微照相，示出在电极 c1 中铜箔和硅薄膜之间的界面以及它的附近。分别以 500,000X 和 1,000,000X 的放大倍数得到图 43 和 44。发现铜箔在每张显微照相的下部，而硅薄膜在上部。

在图 43 和 44 中，明亮的下部看来象铜箔部分。位于铜箔和硅薄膜之间的边界附近的一部分看起来向上变暗。该部分（约 30 nm—约 100 nm）看来是混合层的一部分，在所述混合层中，从铜箔到硅的铜的扩散是特别重要的。在该混合层中，铜 (Cu) 可能与硅 (Si) 混合。还有，在图 43 和 44 中，在象混合层和铜箔之间的界面附近观察到一个特殊部分。发现这个特殊部分是作为铜 (Cu) 扩散到硅 (Si) 中的结果而确定沿界面的凹凸不平的分布的。

其次，观察沿混合层的深度的成份元素的浓度分布。为了这个目的，使用 O_2^+ 作为喷涂源，通过 SIMS 测量铜 ($^{63}\text{Cu}^+$) 和氢 ($^1\text{H}^+$) 的浓度。图 45 示

出每种成份元素的浓度分布。横坐标表示深度 (μm)，而纵坐标表示原子密度 (原子数/ cm^3)。

如在图 45 中所示，在较深位置处，即，在接近铜箔的位置处，混合层中的铜 (Cu) 的浓度增加。如果定义混合层为硅薄膜中的一个层，所述硅薄膜包括至少 1% (10^{20} 原子/ cm^3 ，如果以原子密度表示) 的集电器材料，则发现混合层存在于从约 $1.9\ \mu\text{m}$ 的深度延伸到约 $2.7\ \mu\text{m}$ 深度的厚度区域中。

相似地，对于结合形成在电解铜箔上的约 $2\ \mu\text{m}$ 厚的微晶硅薄膜的电极 c3，使用 SIMS 观察沿混合层深度的每个成份元素的浓度分布。在图 46 中示出结果。如在图 46 中所示，在电极 c3 中的硅薄膜的表面处，铜的原子密度已经超过 10^{20} 原子/ cm^3 。这清楚地表示，越过硅薄膜到它的表面而扩散的铜，使硅薄膜变成在它的整体中的混合层的形式。还有，使用这个电极 c3 的电池 C3 展现优良的充电—放电循环特性。这表示即使把硅薄膜变成在它的整体中的混合层的形式，硅薄膜仍起电极活性材料的作用。

从图 45 和 46 可以清楚地看到，铜浓度越过硅薄膜而连续地变化。这相应地表示在硅薄膜中存在的铜不是以金属间化合物的形式，而是以具有硅的固溶体的形式。

如上所述，可以确定，在铜箔中的铜与在硅薄膜中的硅混合的混合层是形成在铜箔和硅薄膜之间的边界处的。可以相信，这个混合层的存在改进了硅薄膜和铜箔的粘合，即使在充电和放电时硅薄膜经受膨胀和收缩，也能防止硅薄膜从作为衬底的铜箔脱落，并提供优良的充电—放电循环特性。

工业中的利用

使用根据本发明的电极可以得到展现高充电—放电容量以及优良充电—放电循环特性的可再充电锂电池。